

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-176384

(43)Date of publication of application : 14.07.1995

(51)Int.Cl.

H05B 33/22
G09F 9/30

(21)Application number : 05-344921

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 20.12.1993

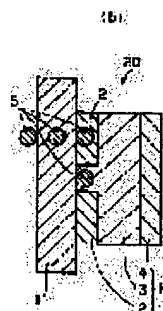
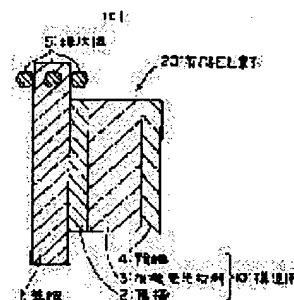
(72)Inventor : KAWAMURA HISAYUKI
NAKAMURA HIROAKI
HIRONAKA YOSHIO

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent deterioration of the luminous characteristic of an element due to heating so as to maintain a stable luminous characteristic over a long period by disposing linear elements of good thermal conductivity on at least the structure side or opposite side surface of a substrate or inside the substrate.

CONSTITUTION: An organic electroluminescent element 20 has transparency comparable to that of quartz or glass and has linear elements 5 of good thermal conductivity disposed on at least the structure side or opposite side surface of a substrate 1 of good thermal conductivity or inside the substrate 1. The structure 10 comprises an organic phosphor 3 sandwiched between anode 2 and cathode 4 facing each other, at least either one of which is transparent or semitransparent. The linear elements 5 are of circular, trapezoidal, plate-shaped or thin-film-shaped cross section and can be made using a metal with a thermal conductivity of 50W/m.K or more, such as gold and silver, or an inorganic material such as quartz and diamond. Any electrically conducting material should be disposed out of contact with the electrodes 2, 4.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-176384

(43) 公開日 平成7年(1995)7月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/22				
G 0 9 F 9/30	3 6 5 D	7610-5G		

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 10 頁)

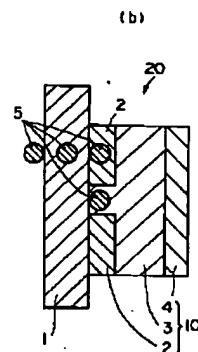
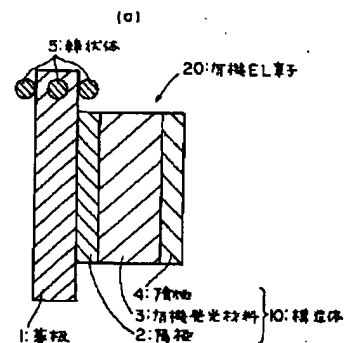
(21) 出願番号	特願平5-344921	(71) 出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)12月20日	(72) 発明者	川村 久幸 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(72) 発明者	中村 浩昭 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(72) 発明者	弘中 義雄 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【目的】 有機EL素子の駆動にともなう発熱を除去し、発熱による素子の発光特性の劣化を防止して、長期に亘って安定な発光特性が維持されるとともに、長寿命の有機EL素子を提供する。

【構成】 基板1の、一対の電極2、4間に有機発光材料3を挟持した構造体10側もしくはその反対側の表面上、または内部に、良熱伝導性の線状体5を配設する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極間に有機発光材料を挟持してなる構造体を形成してなる有機EL素子において、

前記基板の、少なくとも前記構造体側もしくはその反対側の表面上、または内部に、良熱伝導性の線状体を配設してなることを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】 前記線状体の熱伝導率が $50\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であることを特徴とする請求項1記載の有機EL素子。 10

【請求項3】 基板上に、その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極間に有機発光材料を挟持してなる構造体を形成してなる有機EL素子において、前記構造体の外表面に、熱伝導性物質を含有する保護層が積層されてなることを特徴とする有機EL素子。

【請求項4】 前記構造体の外表面に熱伝導性物質を含有する保護層が積層されてなることを特徴とする請求項1または2記載の有機EL素子。 20

【請求項5】 前記保護層の単位面積あたりの熱抵抗が、 $2\times 10^{-4}\text{ K/W}$ 以下であることを特徴とする請求項3または4記載の有機EL素子。

【請求項6】 前記熱伝導性物質が、平均粒径 $100\text{ nm}\sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ の熱伝導性粒子であることを特徴とする請求項3～5のいずれか1項記載の有機EL素子。

【請求項7】 前記熱伝導性物質が、熱伝導率が $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の電気絶縁性無機物であることを特徴とする請求項3～6のいずれか1項記載の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】 30

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機EL（電界発光）素子に関する。さらに詳しくは、主に、情報産業機器用の各種ディスプレイや発光素子に好適に用いられる、長期に亘って安定な発光特性が維持され、長寿命の有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】EL素子には無機EL素子と有機EL素子とがあり、いずれのEL素子も自己発光性であるために視認性が高く、また完全固体素子であるために耐衝撃性に優れるとともに取扱いが容易である。このため、グラフィックディスプレイの画素やテレビ画像表示装置の画素、または面光源等としての研究開発および実用化が進められている。 40

【0003】有機EL素子は、互いに対向する二つの電極間に有機物を挟持してなる構造体であり有機物はさらに発光層、正孔注入層／発光層、発光層／電子注入層、正孔注入層／発光層／電子注入層のような積層体、または、正孔注入材料と電子注入材料のうち少なくとも一つと発光材料とを混合した構造になっている。電極は通常 50

陰極にはYb, Mg, Al, Inなどの仕事関数の小さな物質が用いられ、陽極にはAu, Ni, ITOなどの仕事関数が大きな物質が用いられる。また発光面側の電極は発光した光を通すように透明または半透明である。

このような有機EL素子は、発光材料に注入された電子と正孔とが再結合するときに生じる発光を利用するものである。このため有機EL素子は、発光層の厚さを薄くすることにより例えば4.5Vという低電圧での駆動が可能で応答も速いといった利点や輝度が注入電流に比例するために高輝度のEL素子を得ることができるといった利点を有している。また、発光材料の蛍光性の有機固体の種類を変えることにより、青、緑、黄、赤の可視域すべての色の発光を得ることができる。有機EL素子は、このような利点、特に低電圧での駆動が可能であるという利点を有していることから、現在、実用化のために研究が続けられている。

【0004】このような有機EL素子は、電流注入型の発光素子であるので駆動中にジュール熱が発生する。ところが有機EL素子を構成している発光材料や正孔注入材料、電子注入材料である有機固体は熱により分解したり結晶化して素子の性能が劣化してしまう。また金属電極も温度が高くなると酸化し易い。したがって、実用的な有機EL素子や有機ELデバイスを得るためには有機固体や金属電極が熱劣化しないように効率よく熱を逃してやる必要がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような観点から、基板に熱伝導率の大きなものを使う素子（特開平5-129082号公報）が開示されている。しかし、基板の熱伝導性を向上させるだけでは十分な効果は得られず、また、基板の屈折率や熱膨張率、光透過特性、強度等も変えてしまうため、満足できるものではなかった。また放熱層としてフルオロカーボン油を使う素子（特開平5-114486号公報）も開示されている。しかし、液体を使うことは取扱いの面で困難を伴うことが多く、また液体を封入するため、衝撃を受けた際の液漏れの心配があった。さらに、He等のガスに封入することによって熱伝導性を上げる方法（特開平4-249092号公報）も開示されている。しかしこれも同様にガス漏れの心配があった。本発明は、上述の問題に鑑みなされたものであり、有機EL素子の駆動にともなう発熱を除去し、発熱による素子の発光特性の劣化を防止して、長期に亘って安定な発光特性が維持されるとともに、長寿命の有機EL素子を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明によれば、基板上に、その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極間に有機発光材料を挟持してなる構造体を形成してなる有機EL素子において、前記基板の、少なくとも前記構造体側も

しくはその反対側の表面上、または内部に、良熱伝導性の線状体を配設してなることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0007】また、前記線状体の熱伝導率が $50\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0008】また、基板上に、その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極間に有機発光材料を挟持してなる構造体を形成してなる有機EL素子において、前記構造体の外表面に、熱伝導性物質を含有する保護層が積層されてなることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0009】また、前記構造体の外表面に熱伝導性物質を含有する保護層が積層されてなることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0010】また、前記保護層の単位面積あたりの熱抵抗が、 $2\times 10^{-4}\text{ K/W}$ 以下であることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0011】また、前記熱伝導性物質が、平均粒径 $100\text{ nm}\sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ の熱伝導性粒子であることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0012】さらに、前記熱伝導性物質が、熱伝導率が $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の電気絶縁性無機物であることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0013】以下、本発明を具体的に説明する。以下、本発明に用いられる有機EL素子の構造体の構成を説明する。本発明に用いられる素子の構造体の構成は、特に限定されるものではなく任意の構成を採ることができる。たとえば、陽極／発光層／陰極、陽極／正孔注入層／発光層／陰極、陽極／発光層／電子注入層／陰極、又は陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極を挙げることができる。また各層が複数の層の積層体でもよいし、複数の材料の混合層でもよい。これらの有機物各層はたとえば特願平5-028659号に提案された有機物を入れた容器を電子線により加熱して、その有機物をその容器から蒸発させ、かつ、その蒸発させた有機物を一方の電極上に堆積させて有機物層を形成する方法を用いて形成することができる。各層の厚さは特に限定されるものではない。陰陽の電極を除いた各層の厚さは通常 $5\text{ nm}\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ である。また材料は通常有機EL素子に使われるものなら特に限定されない。以下、具体的に、陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極からなる有機EL素子の構造体の各構成について説明する。

【0014】①基板

本発明に用いられる有機EL素子は、素子を支持する基板上にて形成することが好ましい。本発明に用いられる基板は、透明性を有するものが好ましく、具体的にはガラス、透明プラスチック、石英などを挙げることができる。

【0015】②電極

本発明に用いられる電極は、その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極（陽極及び陰極）からなる。透明または半透明とするのは透光性を得るためである。

②-1 陽極

本発明に用いられる陽極としては、仕事関数の大きい（ 4 eV 以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものを好適に用いることができる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、ITO、 SnO_2 、 ZnO などの誘電性を有した透明材料または半透明材料を挙げることができる。この陽極は、これらの極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作成することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を 10% より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下とすることが好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常 $10\text{ nm}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 200\text{ nm}$ の範囲で選ぶことができる。

【0016】②-2 陰極

一方、陰極としては、仕事関数の小さい（ 4 eV 以下）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものをを用いることができる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、 $\text{Al}/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、インジウム、希土類金属などを挙げることができる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下とすることが好ましく、膜厚は通常 $10\text{ nm}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $50\sim 200\text{ nm}$ の範囲で選ぶことができる。なお、このEL素子においては、該陽極又は陰極のいずれか一方を透明又は半透明とすることが、電極自体が発光を透過して、発光の取り出し効率を向上させるため好ましい。

【0017】③発光層

発光層の材料として使用可能な有機化合物としては、特に限定はないが、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物等を挙げることができる。

【0018】具体的に化合物名を示せば、例えば、特開昭59-194393号公報に開示されているものを挙げることができる。その代表例としては2, 5-ビス（5, 7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル）-1, 3, 4-チアジアゾール、4, 4'-ビス（5, 7-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル）スチルベン、4, 4'-ビス〔5, 7-ジ-（2-メチル

-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル] スチルベン、2, 5-ビス (5, 7-ジ-*t*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル) チオフェン、2, 5-ビス [5- α , α -ジメチルベンジル-2-ベンゾオキサゾリル] チオフェン、2, 5-ビス [5, 7-ジ- (2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル] -3, 4ジ
 オフェニルチオフェン、2, 5-ビス (5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル) チオフェン、4, 4'-ビス
 (2-ベンゾオキサゾリル) ビフェニル、5-メチル-2- [2- [4- (5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル) フェニル] ビニル] ベンゾオキサゾール、2- [2- (4-クロロフェニル) ビニル] ナフト [1, 2-
 d] オキサゾール等のベンゾオキサゾール系、2-2'-
 (p-フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール系、2- [2- [4- (2-ベンゾイミダゾリル) フェニル] ビニル] ベンゾイミダゾール、2- [2- (4-カルボキシフェニル) ビニル] ベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール系等の蛍光増白剤を挙げることができる。さらに、他の有用な化合物は、ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ1
 971, 628~637頁および640頁に列挙されている。

【0019】前記キレート化オキシノイド化合物としては、例えば特開昭63-295695号公報に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、トリス (8-キノリノール) アルミニウム、ビス (8-キノリノール) マグネシウム、ビス (ベンゾ [f] -8-キノリノール) 亜鉛、ビス (2-メチル-8-キノリノール) アルミニウムオキシド、トリス (8-キノリノール) インジウム、トリス (5-メチル-8-キノリノール) アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス (5-クロロ-8-キノリノール) ガリウム、ビス (5-クロロ-8-キノリノール) カルシウム、ポリ [亜鉛 (II) -ビス (8-ヒドロキシ-5-キノリノール) メタン] 等の8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエビトリジオン等を挙げることができる。

【0020】また、前記スチルベン系化合物としては、例えば欧州特許第0319881号明細書や欧州特許第0373582号明細書に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、1, 4-ビス (2-メチルスチル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-メチルスチル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-メチルスチル) ベンゼン、ジスチルベンゼン、1, 4-ビス (2-エチルスチル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-エチルスチル) ベンゼン、1, 4-ビス (2-メチルスチル) -2-メチルベンゼン、1, 4-ビス (2-メチルスチル) -2-エチルベンゼン等を挙げることができる。

【0021】また、特開平2-252793号公報に開

示されているジスチルピラジン誘導体も発光層の材料として用いることができる。その代表例としては、2, 5-ビス (4-メチルスチル) ピラジン、2, 5-ビス (4-エチルスチル) ピラジン、2, 5-ビス [2- (1-ナフチル)] ビニル] ピラジン、2, 5-ビス (4-メトキシスチル) ピラジン、2, 5-ビス [2- (4-ビフェニル) ビニル] ピラジン、2, 5-ビス [2- (1-ビレニル) ビニル] ピラジン等を挙げることができる。その他のものとして、例えば欧州特許第0387715号明細書に開示されているポリフェニル系化合物も発光層の材料として用いることもできる。

【0022】さらに、上述した蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、およびスチルベン系化合物等以外に、例えば12-フタロペリノン (J. Appl. Phys., 第27巻, L713 (1988年))、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン (以上Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799 (1990年))、ナフタリイミド誘導体 (特開平2-305886号公報)、ペリレン誘導体 (特開平2-189890号公報)、オキサジアゾール誘導体 (特開平2-216791号公報、または第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体)、アルダジン誘導体 (特開平2-220393号公報)、ピラジリン誘導体 (特開平2-220394号公報)、シクロペンタジエン誘導体 (特開平2-289675号公報)、ピロロピロール誘導体 (特開平2-296891号公報)、スチルルアミン誘導体 (Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799 (1990年))、クマリン系化合物 (特開平2-191694号公報)、国際公開公報WO90/13148やAppl. Phys. Lett., vol 58, 18, P1982 (1991) に記載されているような高分子化合物等も、発光層の材料として用いることができる。

【0023】本発明では、特に発光層の材料として、芳香族ジメチリデン系化合物 (欧州特許第0388768号明細書や特開平3-231970号公報に開示のもの) を用いることが好ましい。具体例としては、1, 4-フェニレンジメチリデン、4, 4-フェニレンジメチリデン、2, 5-キシレンジメチリデン、2, 6-ナフチレンジメチリデン、1, 4-ビフェニレンジメチリデン、1, 4-p-テレフェニレンジメチリデン、9, 10-アントラセンジイルジルメチリデン、4, 4'-ビス (2, 2-ジ-*t*-ブチルフェニル) ビフェニル、4, 4'-ビス (2, 2-ジフェニル) ビフェニル等、およびそれらの誘導体を挙げることができる。

【0024】このようにして形成される発光層の厚さについては特に限定はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常5nm~5 μ mの範囲が好ましい。有機EL素子における発光層は、電界印加時に、陽極ま

たは正孔注入層から正孔を注入することができ、かつ陰極または電子注入層から電子を注入することができる注入機能、注入された電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる輸送機能、電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる発光機能等を有している。なお、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさの間には違いがあっても構わない。また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、少なくともどちらか一方を移動させることが好ましい。

【0025】④正孔注入層

必要に応じて設けられる正孔注入層の材料としては、従来より光伝導材料の正孔注入材料として慣用されているものや有機EL素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。正孔注入層の材料は、正孔の注入、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物あるいは無機物のどちらでもよい。

【0026】具体例としては、例えばトリアゾール誘導体（米国特許3, 112, 197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許3, 189, 447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリアルアルカン誘導体（米国特許3, 615, 402号明細書、同第3, 820, 989号明細書、同第3, 542, 544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体（米国特許第3, 180, 729号明細書、同第4, 278, 746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アリアルアミン誘導体（米国特許第3, 567, 450号明細書、同第3, 180, 703号明細書、同第3, 240, 597号明細書、同第3, 658, 520号明細書、同第4, 232, 103号明細書、同第4, 175, 961号明細書、同第4, 012, 376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1, 110, 518号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導

10

20

30

40

50

体（米国特許第3, 526, 501号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第3, 257, 203号明細書等参照）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭56-46234号公報等参照）、フルオレノン誘導体（特開昭54-110837号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3, 717, 462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照）、シラザン誘導体（米国特許第4, 950, 950号明細書）、ポリシラン系（特開平2-204996号公報）、アニリン系共重合体（特開平2-282263号公報）、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー（特にチオフェンオリゴマー）等を挙げることができる。

【0027】正孔注入層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物（特開昭63-295696号公報等に開示のもの）、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物（米国特許第4, 127, 412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照）、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0028】上記ポルフィリン化合物の代表例としては、ポルフィン、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン銅(II)、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛(II)、5, 10, 15, 20-テトラキス（ペンタフルオロフェニル）-21H, 23H-ポルフィン、シリコンフタロシアニンオキシド、アルミニウムフタロシアニクロリド、フタロシアニン（無金属）、ジリチウムフタロシアニン、銅テトラメチルフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、鉛フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキシド、Mgフタロシアニン、銅オクタメチルフタロシアニン等を挙げることができる。

【0029】また、前記芳香族第三級アミン化合物およ

ビスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン、2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラ-p-トリル-4, 4'-ジアミノフェニル、1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニルエーテル、4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、N, N, N-トリ(p-トリル)アミン、4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン、4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルピニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール等を挙げることができる。また、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリデン系化合物も、正孔注入層の材料として使用することができる。

【0030】正孔注入層としての厚さは特に制限されないが、通常は5nm~5μmである。この正孔注入層は、上述した材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。

【0031】⑤電子注入層

必要に応じて設けられる電子注入層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

【0032】具体例としては、ニトロ置換フルオレノン誘導体、特開昭57-149259号公報、同58-55450号公報、同63-104061号公報等が開示されているアントラキノジメタン誘導体、Polymer Preprints, Japan Vol. 37, No. 3(1988)p. 681等に記載されているジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキソド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、Japanese Journal of Applied Physics, 27, L 269(1988)、特開昭60-69657号公報、同61-143764号公報、同61-148159号公報等が開示されているフルオレニリデンメタン誘導体、特開昭61-225151号公報、同61-233750号公報等が開示されているアントラキノジメタン誘導体およびアントロン誘導体、Appl. Phys. Lett., 55, 15, 1489や前述の第38回応用物理学関係連合講演会

で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体、特開昭59-194393号公報に開示されている一連の電子伝達性化合物等が挙げられる。なお、特開昭59-194393号公報では前記電子伝達性化合物を発光層の材料として開示しているが、本発明者の検討によれば、電子注入層の材料としても用いることができることが明らかとなった。

【0033】また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、具体的にはトリス(8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5, 7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5, 7-ジプロモ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム等や、これらの金属錯体の中心金属がIn, Mg, Cu, Ca, Sn、またはPbに置き代わった金属錯体等も電子注入層の材料として用いることができる。その他に、メタルフリーあるいはメタルフタロシアニンまたはそれらの末端がアルキル基、スルホン基等で置換されているものも望ましい。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子注入層の材料として用いることができる。

【0034】電子注入層としての厚さは特に制限されないが、通常は5nm~5μmである。この電子注入層は、上述した材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。

【0035】次に、各発明ごとにその特徴部分を図面を参照しつつ具体的に説明する。

1. 第一の発明

第一の発明の有機EL素子は、図1および図2に示すように、基板1の、少なくとも構造体側もしくはその反対側の表面上、または内部に、良熱伝導性の線状体5を配設してなる。第一の発明に用いられる基板1の材料としては、前述のものの中でも、熱伝導性のよいものが好ましい。具体的には石英、ダイヤモンド、サファイア等を挙げることができるが、ガラス、プラスチックまたはポリマー等を用いてもよい。

【0036】これらの基板1の熱伝導性を向上させるために、本発明においては良熱伝導性の線状体5を用いる。この線状体5は基板1の構造体10側、もしくはその反対側のいずれか一方、または両方にあってもよく、また基板1の内部にあってもよい。線状体5が十分細くφ10μm以下である場合は、図1(b)に示すように、陽極2が形成されている部分に対応した基板1の外側、もしくは内部、またはその両方にあってもよく、また陽極2上にあってもよい。

【0037】また、線状体5の断面形状は円形、楕円形、台形、長方形、正方形のいずれでもよく、また線状体5の形状は、線状のみならず板状や薄膜状であってもよい。

【0038】線状体5の材質としては、熱伝導度の良い

ものであるならば特に制限はないが、 $50\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であることが好ましい。具体的には金、銀、鉄、銅、アルミニウム等の金属、石英、ダイヤモンド、ダイヤモンド-グラファイト混合物、サファイア等の無機物等を挙げることができる。線状体5の材質として、導電性の材料を用いる場合は、この線状体5と電極2、4とは接触させずに配置する。また線状体5同士も接触させずに配置する。

【0039】線状体5の太さは特に制限はなく、素子設計上に制約がなければ太い方が熱伝導性がよいので好ましい。基板1上への線状体5の作成法は、特に制限はなく、たとえば真空蒸着、スパッタリング、接着剤による装着、基板への埋め込み、樹脂によって基板に塗り固める等の方法を挙げることができる。

【0040】線状体5は、構造体の短絡を防止するため熱容量の大きい部分に導かれ、そこから放熱されることが望ましい。

【0041】線状体の本数については、その太さ、素子の構造、大きさにもよるが、たとえば $25\times 75\times 1\text{ mm}$ の基板を用いた場合には、 $10\sim 100000$ 本が好ましい。

【0042】2. 第二の発明

第二の発明の有機EL素子は、図3に示すように構造体10の外表面に、熱伝導性物質を含有する保護層6が積層されてなる。

1) 保護層の熱抵抗

本発明における熱抵抗 R とは、単位表面積あたりの熱抵抗をいう。保護層の熱伝導率 λ ；全体の熱抵抗を R_t とすると

$$R_t = 1/\lambda \cdot d/S \quad (\text{単位 } K/W)$$

で表される。 d は保護層の厚み、 S は表面積である。単位表面積あたりの熱抵抗は $S=1$ として $R=d/\lambda$ である。熱抵抗を使うと保護層全体の伝熱性を評価することができる。すなわち熱伝導率の小さな物質でも層厚を薄くすれば熱抵抗を小さくすることができ、保護層内外の温度差を小さくすることができる。 $R < 2 \times 10^{-4}$ であることが、効果的に発生した熱を外に放出できるため好ましい。

【0043】2) 保護層に用いる物質

①熱伝導性物質

本発明に用いられる保護層は、二以上の物質を混合して形成されるが、その物質のうち少なくとも一種類は熱伝導性物質である必要がある。この熱伝導性物質は、 1 W/mK 以上の熱伝導率を有することが好ましい。 20 W/mK 以上の熱伝導率を有することがさらに好ましい。具体的には、結晶性の SiO_2 、ダイヤモンド、 $\text{Al}^*\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{CF}_2)_n-\text{O}-(\text{CF}_3)_m$ (式中、 n および m はそれぞれ独立に $0\sim 5$ の整数であり、かつ $n+m$ は $1\sim 6$ の整数である)で表される両末端に二重結合を有するパーフルオロエーテル(B1)お

* N 、 TiN 、アルミナ、酸化チタン、 BN 、 SiC 、 Si_3N_4 、ペリリア、酸化銅、酸化ゲルマニウム、二酸化ゲルマニウム、 AgCl 、 GeS_2 、硫酸銅、 WC 、 CdS 、 Pb_3O_4 、ジルコニア、酸化亜鉛、 BaTiO_3 などの無機固体、 Au 、 Ag 、 Cu 、 Pt などの金属を挙げることができる。中でも酸化しにくいものが好ましい。また、LB膜、配向ポリエチレンのような高度に配向させた有機物も好適に用いることができる。シリカゲルやゼオライトなどの吸着性の無機物は表面に細孔があり熱伝導性が小さいので好ましくない。

【0044】②他の混合物質

保護層に用いる他の混合物質としては特に制限はない。すなわち、前述のように保護層に少なくとも一種類の熱伝導性の物質を用いるならば他の物質を適当な条件で混合することにより熱抵抗の条件を満たすことができるので、他の混合物質(以下ホストとよぶ)は熱伝導性等に特に制限はない。従って、ホストにはその他の有利な物性を持った物質を用いるのが好ましい。有利な物性とは、例えば加工性や防湿性である。これらを有する好ましいホストとしては、例えば、テトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリクロトリフルオロエチレン(PCTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、FEP、ETFE、PFA、または下記A、Bに示するようなフッ素系高分子を挙げることができる。

A：テトラフルオロエチレンの共重合体でありコモノマーの構造式が下記式(I)で表されるフッ素系高分子

【0045】

【化1】



〔式(I)中、XおよびX'はF、ClまたはHであり、これらXおよびX'は同一でも異なってもよい。またRは $-\text{CF}=\text{CF}-$ または下記式(i)

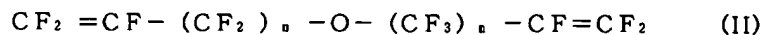
【0046】

【化2】



〔式(i)中、R'、R''はF、Cl、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{COO}-$ アルキル基、アルキル基、過フッ化アルキル基、水素置換過フッ化アルキル基(「アルキル基」は炭素数 $1\sim 6$ のアルキル基である。)]を示す。]

【0047】B：一般式が下記式(II)、



よび、前記(B1)のパーフルオロエーテルと、ラジカル重合可能な単量体とをラジカル共重合して得られる、重合体主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体(B

2) また、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、塩化ビニリデン、ポリパラキシレン、ポリイミド、パラフィン、ワックス、ポリスチレン、ポリブテン、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド (PPS) など熱可塑性樹脂、またエポキシ樹脂に代表される熱硬化性樹脂を用いることができる。無機物としては、白板ガラス、青板ガラスなどの無機ガラスを用いることができる。

【0048】3) 保護層の構成

ホストと熱伝導性物質とを混合して一層の保護層として用いるが、多層としてもよい。この保護層の形成方法としては特に制限はないが、例えば下記の方法を挙げることができる。ホストが溶媒に可溶な場合は、その溶液にもう一方の物質を混合分散する。その際不溶な方の物質は微粒子、繊維状、平板状の形態をとることが好ましい。ゲストのサイズは微粒子なら粒径 $100\text{ nm} \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1000\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、繊維状なら長さ $100\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ mm}$ 、断面径 $100\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、平板状なら厚さ $100\text{ nm} \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ 、面積は $1000\text{ nm}^2 \sim 3\text{ }\mu\text{m}^2$ 角が好ましい。この場合、溶媒によっては有機EL素子を構成する有機物を劣化させるおそれがあるので、保護層を塗布する前に耐溶媒層を被覆しておくことが好ましい。上記の場合には形成方法として湿式法が好ましい。

【0049】ホストが溶融成形可能な場合、混練機を用いて二種類以上の物質を混合することが可能であるので、あらかじめ混合してフィルム状に成形しておいたものを接着剤で張り合わせ、それを有機EL素子に適当な接着剤や熱圧着で張り合わせることができる。また、袋状に成形し、EL素子を中に入れて封印することもできる。熱伝導性物質の形態は上述の場合と同様である。その他一般的な形成方法として、たとえば蒸着法、CVD法、プラズマ重合法、スパッタリング法、MBE法、蒸着重合法、電子ビーム蒸着法などの気相成膜法を挙げることができる。あらかじめ蒸着源に二つ以上の混合物を仕込んでおき加熱蒸発させ混合膜を作製する。また、各物質について別々の蒸発源を準備して各々別の蒸発源から蒸発させて基板上で混合することもできる。

【0050】保護層の膜厚は、熱抵抗の条件を満たすように膜厚を設定する。保護層全体の熱伝導率は混合系の熱伝導率から計算により求めることができる。すなわち Bruggemann の式や Maxwell の式、 f_{ricke} 、Hamilton の式によって求めることができる。これらの式から混合系の熱伝導率を計算し、膜厚から熱抵抗を求めることができる。混合割合も熱抵抗から逆算して決めることができる。一般に、成膜性から、ホストの方を多く混合することが好ましい。好ましい混合割合は熱伝導性物質が2体積%~60体積%である。さらに、好ましくは10~50体積%である。ただし、熱伝導性物質として金属を用いる場合は、2~30

体積%、さらに好ましくは10~30体積%である。金属を充填しすぎると電気絶縁性が損なわれるおそれがある。なお、効果的に熱を系外に放出するため、この保護層に放熱用のフィンを取り付けてもよい。

【0051】さらに第一の発明と第二の発明とを適宜組合せたものであってもよい。

【0052】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

実施例1

透明支持基板として、 $25\text{ mm} \times 75\text{ mm} \times 1.1\text{ mm}$ の石英基板上に透明電極であるITOを 100 nm 製膜してあるもの (ジオマテック社製) を用いた。この基板をイソプロピルアルコール中で5分間超音波洗浄処理したのち、乾燥ヘリウムガスを吹き付け乾燥し、さらに、サムコインターナショナル社製UV300を用いてUVオゾン洗浄を30分間行なった。この基板のITOを成膜した面の、ITOの形成されていない部分に、ワイヤーを配設した。すなわち、この基板を市販の蒸着装置 (日本真空技術社製) の基板ホルダーに取り付け固定し、ITOを被覆するマスクをとりつけタングステン製のバスケット型加熱ポートに銀ワイヤー 500 mg を入れ、真空槽を 10^{-4} Pa まで減圧し、ポートを加熱して銀を蒸着しワイヤーを基板上に配設した。ワイヤーの厚みは 500 nm であった。この上に、TPDA (ジアミン化合物) を $1000\text{ }\text{\AA}$ 真空蒸着してホール輸送層を形成した。次いで、このホール輸送層上にAlキノリノール錯体 (Alq_3) を $1000\text{ }\text{\AA}$ 真空蒸着してキャリア輸送層を形成した。ついで、このキャリア輸送層上に発光層を形成した。最後に、この発光層上に、AgMg電極を蒸着し、有機薄膜EL素子を作製した。これを窒素中、 $8\text{ V} - 105\text{ cd/m}^2$ で駆動させたところ、100時間後も 65 cd/m^2 であった。

【0053】比較例1

石英基板上に銀ワイヤーを配設しなかったこと以外は実施例1と同様にして素子を作製し、窒素中 $8\text{ V} - 100\text{ cd/m}^2$ で駆動させたところ、100時間後には 13 cd/m^2 まで輝度が落ちた。

【0054】比較例2

基板として $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Bi}_2\text{O}_3$ ガラスを用い、かつ、銀ワイヤーを配設しなかったこと以外は実施例1と同様にして素子を作製し、窒素中 $8\text{ V} - 103\text{ cd/m}^2$ で駆動させたところ、100時間後には 27 cd/m^2 まで輝度が落ちた。

【0055】実施例2

ワイヤーとして銀の代わりにダイヤモンドをイオン化蒸着したこと以外は実施例1と同様にして市販の蒸着装置で素子を作製し、窒素中 $8\text{ V} - 105\text{ cd/m}^2$ で駆動させたところ、100時間後には 72 cd/m^2 だった。ダイヤモンドはメタンガスを 10^{-6} torr の真空

15

槽内で 10^{-1} torrになるまで封入し、フィラメント電流 $I_f = 25$ A、基体電圧 $V_b = -500$ V、フィラメント電圧 $V_f = -30$ V、電磁コイルの磁束密度400 Gaussの条件でイオン化蒸着した。ダイヤモンド膜の厚みは $1\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0056】実施例3

25mm×75mm×1.1mmのサイズのガラス基板の上にITO電極を100nmの厚さで成膜したものを透明支持基板とした。これをイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄した後、純水で30分間洗浄し、最後に再びイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄した。そしてこの透明支持基板を市販の真空蒸着装置（日本真空技術社製）の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(3-メチルフェニル-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン (TPDA) を200mg入れ、また異なるモリブデン製抵抗加熱ポートにトリス(8-キノリノール) アルミニウム (Alq_3) を200mg入れ真空チャンバー内を 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後、TPDA入りの前記ポートを215~220℃まで加熱し、TPDAを蒸着速度0.1~0.3 nm/sで基板上に堆積させ膜厚60nmの正孔注入層を成膜した。このときの基板温度は室温であった。これを真空槽から取り出すことなく正孔注入層の上に、もう一つのポートより Alq_3 を発光層として60nm積層蒸着した。蒸着条件は、ポート温度が275℃で蒸着速度が0.1~0.2 nm/s、基板温度は室温であった。次に、モリブデン製抵抗加熱ポートにマグネシウム1gを入れ、また別のモリブデン製抵抗加熱ポートにインジウム500mgを入れた。その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してインジウムを0.03~0.08 nm/sの蒸着速度で蒸発させ同時に抵抗加熱法によりもう一方のモリブデン製ポートからマグネシウムを1.7~2.8 nm/sの蒸着速度で蒸着した。マグネシウム、イン*

【表1】

	半減寿命	破壊寿命	一ヶ月後の発光	保護層熱抵抗 (K/W)
実施例3	3,000	20,000以上	変化なし	1.3×10^{-5}
実施例4	2,500	20,000以上	変化なし	1.6×10^{-4}
比較例3	500	3,000	熱のためダークスポット発生	5.0×10^{-4}
比較例4	500	2,000	熱のためダークスポット発生	1.0×10^{-3}

半減時間、破壊時間の単位は「時間」である。実施例3、4の素子は1年後も発光を継続した。

【0061】

【発明の効果】以上、説明したように本発明によって、駆動に伴う発熱を除去し、発熱による素子の発光特性の劣化を防止して、長期に亘って安定な発光特性が維持

16

*ジウムのポート温度は、それぞれ500℃、800℃程度であった。以上の条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に150nm積層蒸着し対向電極とした。このようにしてITO/TPDA/ Alq_3 /Mg:Inの素子の構成の構成体を作製した。この構成体の初期性能は電圧6.5V、電流密度3mA/cm²、輝度100cd/m²で電力変換効率1.6lm/Wであった。次に、保護層として住友スリーエム社製、商品名：フロリナートFC-43（溶媒）1mlに、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ-2, 2-ジメチル1, 3-ジオキソールとの無定形共重合体粉末（商品名：テフロンAFNo. 1600、デュポン社製）50gを溶解させた溶液にCu微粉末（粒径500nm）を50体積%分散させたものを構造体に塗布してキャスト膜を作製した（膜厚100μm）。

【0057】実施例4

PCTFEベレットを混練機にかけ、BN粉末（粒径1μm）を40体積%溶融分散し、厚さ100μmのフィルムに成形し、このフィルムによって実施例3と同様に作製した構成体を被覆し、周囲を接着剤（商品名：セメダインハイスーパー）でガラス基板と接着して保護層とした。

【0058】比較例3

保護層をポリエチレンの蒸着膜（膜厚100μm）で構成したこと以外は実施例3と同様にした。

【0059】比較例4

保護層を膜厚200μmのエポキシ樹脂（チバガイギー社製、商品名：アラルダイト）で構成したこと以外は実施例3と同様にした。

【0060】実施例と比較例の有機EL素子を、初期輝度100cd/m²でN₂（窒素）雰囲気下で定電流連続駆動した。輝度は輝度計（ミノルタCS-100）で測定した。その結果を下記表に示す。

されるとともに、長寿命の有機EL素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第一の発明の有機EL素子の一実施例を模式的に示す断面図である。

【図2】第一の発明の有機EL素子に用いられる線状体

17

18

の配置の一例を示す説明図である。

【図3】第二の発明の有機EL素子の一実施例を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

1…基板

2…陽極

3…有機発光材料

4…陰極

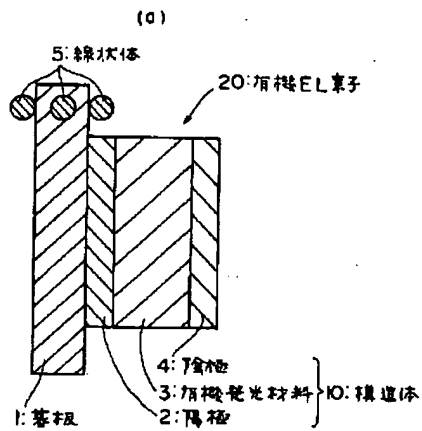
5…線状体

6…伝導性物質を含有する保護層

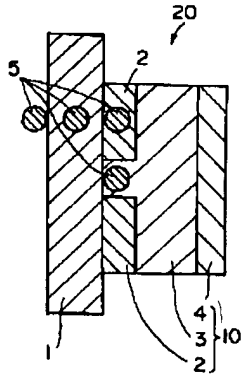
10…構造体

20…有機EL素子

【図1】



(b)



【図3】

